

JÁN BABČAN\*

## DIE NIEDERTEMPERATURSYNTHESE VON SIDERIT

(Abb. 1—2)

**Kurzfassung:** Anhand thermodynamischer Berechnungen wurde die Wahrscheinlichkeit einer metasomatischen Verdrängung von Kalzit durch Siderit, und dies bereits bei einer Temperatur von 25 °C, bewiesen. Die thermodynamischen Berechnungen wurden mittels experimentellen Studiums des Systems  $\text{Fe}^{2+}-\text{Cl}^{-}-\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}$ , in welchem nach jeweils bei einer Temperatur von 50 und 25 °C gemachten Versuchen Siderit festgestellt wurde, beglaubigt. Ähnlich wurde auch bei der Verwendung von Magnesit und Dolomit anstatt Kalzits, Siderit zubereitet. Aus dem zeitlichen Verlauf der Reaktionen wurde die Geschwindigkeit der Verdrängung der einzelnen Karbonate durch den Siderit bestimmt.

**Резюме:** Термодинамическими подсчетами была доказана вероятность метасоматического замещения кальцита сидеритом уже при температуре 25 °C. Термодинамические подсчеты были проверены экспериментальным изучением системы  $\text{Fe}^{2+}-\text{Cl}^{-}-\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}$ , в которой был при опытах, производившихся при температуре 50 и 25 °C, обнаружен сидерит. Подобным путем был приготовлен сидерит при использовании магнезита и доломита на место кальцита. По времени прохождения реакции была определена скорость замещения отдельных карбонатов сидеритом.

Beim Studium des Systems  $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}-\text{Cl}-\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}$  bei einer Temperatur von 75 °C wurden vom Autor röntgenographisch in den Reaktionsprodukten neben anderen Bestandteilen auch Siderit festgestellt. Da in der neuzeitlichen Literatur experimentell die Entstehung von Siderit bei solch niedriger Temperatur nicht beschrieben wird, entschloss sich der Autor, dieses Problem eingehender zu untersuchen, zumal die im angeführten System verlaufenden Reaktionen zur Lösung der Problematik einer metasomatischen Verdrängung von Kalzit bzw. anderer Karbonate durch Siderit, beitragen können.

In der Literatur der letzten Zeit wird zwar die Möglichkeit einer Synthese von Siderit im System  $\text{Fe}^{2+}-\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}$  durch Reaktionen, die den natürlichen ähneln, betont, jedoch erst bei Temperaturen über 130 °C (J. D. Dana, E. S. Dana 1946; Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie 1930; W. A. Deer et al 1962). In der zitierten Literatur wird übereinstimmend angeführt, dass Siderit durch das Erhitzen einer Lösung von  $\text{FeCl}_2$  oder  $\text{FeSO}_4$  mit  $\text{CaCO}_3$  in einer zugeschmolzenen Röhre bei einer Temperatur von 130—200 °C zubereitet werden kann. Neuerdings zieht auch W. Johannes (1968) auf eine Untersuchung der Bedingungen zur Entstehung von Siderit im System  $\text{FeCl}_2$ -Kalzit-Wasser, jedoch ebenfalls bei höheren Temperaturen (150—400 °C) ab.

Demgegenüber ist älteren Literaturangaben zufolge, eine Zubereitung von Siderit im System  $\text{Fe}^{2+}-\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}$  auch bei niedrigeren Temperaturen möglich. So beschreibt B. Bružs (1926) die Zubereitung von Siderit durch langfristiges Erhitzen von  $\text{Fe}^{2+}$ -Verbindungen mit Aragonit, Kalzit oder Witherit in einer verschmolzenen Röhre bei 100—150 °C. A. Buchner (1828) erwähnt die Entstehung von Siderit durch Schütteln einer Lösung  $\text{FeCl}_2$  mit pulverförmigem  $\text{CaCO}_3$  in einem geschlossenen Gefäß. Diesem

\* Ing. Ján Babčan, C. Sc., Geologisches Institut der Komenský-Universität, Bratislava-Petržalka, Zadunajská 15.

Versuch fehlt leider die ergänzende Angabe über das Temperaturregime: aus dem Kontext kann jedoch beurteilt werden, dass es sich um eine Synthese bei Laboratoriums-temperatur handelt. F. H o p p e - S e y l e r (1875) bezweifelt jedoch die Möglichkeit einer Sideritzubereitung bei Laboratoriumsbedingungen.

Die thermodynamischen Angaben (wie folgt) bekräftigten jedoch die Voraussetzung, dass Siderit im System  $\text{Fe}^{2+}\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$  schon bei Temperaturen unter  $75^\circ\text{C}$  entstehen muss, bei welchen er im Verlaufe unserer Versuche ursprünglich vorkam.

Zur Ergänzung der Literaturangaben über die Zubereitung des Siderits sei hier noch erwähnt, dass Siderit durch das Einwirken der Lösungen von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{NaHCO}_3$  auf Lösungen von  $\text{Fe}^{2+}$ -Verbindungen zubereitet werden kann (L. G m e l i n 1817, R. C. W e l l 1915). Unter mässiger Erwärmung ( $30\text{--}60^\circ\text{C}$ ) bereiteten O. A u s e l - n i n a, E. G i l l g (1928) Siderit zu. Die Zubereitung von Siderit durch Einwirkung von  $\text{CO}_2$  auf frisch ausgefällt  $\text{Fe(OH)}_2$  unter Luftausschluss beschrieben A. M e i l l e t (1864), P. N. R a i k o v (1907) u. a. Die Sideritzubereitung bei höheren Temperaturen beschrieben mehrere Autoren. Ausser dem bereits zitierten W. J o h a n n e s (1968), führt z. B. J. D u r o c h e t (1851) die Zubereitung kristallinen Siderits durch Einwirken gasförmigen  $\text{FeCl}_2$  auf  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  bei Rotglut-Temperatur in einem Eisenrohr an.

### *Die thermodynamischen Voraussetzungen der Sideritzubereitung*

Die ziemliche Diskrepanz in Bezug auf die Angaben über die Sythese von Siderit im System  $\text{Fe}^{2+}\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$  bewogen den Autor vor allem die notwendige thermody-namische Beglaubigung der Möglichkeit zur Zubereitung von Siderit bei verschiedenen Temperaturen durchzuführen.

Für die voraussetzliche Reaktion



resultiert im Sinne der Angaben in Tabelle 1 die Enthalpieänderung  $\Delta H_{298}^\circ = 0.980$  kcal Mol, die Entropieänderung  $\Delta S_{298}^\circ = 13.9$  cal deg. Mol und daraus das thermo-dynamische Potential (Änderung der freien Enthalpie)  $\Delta G_{298}^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \cdot \Delta S_{298}^\circ = 0.980 - 4.142 = -3.162$  kcal Mol.

Der ziemlich hohe negative Wert der thermodynamischen Potentialsänderung  $\Delta G_{298}^\circ$  zeugt von einer hohen Wahrscheinlichkeit der angeführten Reaktion. Die positive Entropieänderung deutet an, dass die Wahrscheinlichkeit der Reaktion mit steigender Temperatur zunimmt. (Siehe Tabelle 1.).

Der steigende Druck ist ebenfalls für den Verlauf der Reaktion günstig, da es sich bei der angedeuteten Reaktion in Richtung von links nach rechts um eine Volumen-contraktion und zwar  $8\text{ cm}^3$  Mol handelt, was bei einem Druck von 1 atm einem Wert von 0.19 cal entspricht, sodass jede Druckveränderung von 1 atm den Wert von  $\Delta G$

Tabelle 1. Thermodynamische Parameter des Systems  $\text{Fe}^{2+}\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$  (R. M. G a r r e l s, C. L. C h r i s t 1965)

Bestandteil	$\Delta H_{298}^\circ$ kcal Mol	$S_{298}^\circ$ cal Mol. deg
$\text{Fe}^{2+}$	-21.0	-27.1
$\text{Ca}^{2+}$	-129.77	-13.2
$\text{FeCO}_3$	-178.70	22.2
$\text{CaCO}_3$	-288.45	22.2

um ungefähr  $-0.2$  cal Mol verschiebt. Der steigende Druck wirkt sich somit zwar günstig auf den Verlauf der Reaktion in besagter Richtung aus, ist aber bis zu einem Wert von ungefähr 10 kb nicht von entscheidender Bedeutung. Erst ein solch hoher Druck kann z. B. den Verlauf der Reaktion



zwischen festen Substanzen bewirken, die in angedeuteter Richtung ohne gleichzeitige Steigerung des Druckes trotz beliebiger Temperatursteigerung keinesfalls verlaufen würde.

Diesen Erwägungen zufolge ist es klar, dass die Reaktion der metasomatischen Verdrängung des Kalzits durch Siderit, bzw.  $\text{Fe}^{2+}$ , thermodynamisch möglich ist und dies bereits bei der Temperatur von  $25^\circ\text{C}$ . Ähnliche thermodynamische Erwägungen gelten auch für jene Systeme, bei denen sich an der Reaktion Karbonate von Metallen der Erdalkalien, wie Magnesit, Dolomit u. ä., beteiligen.

### Experimenteller Teil

#### *Verwendete Reagenzien, Vorrichtungen und Apparaturen*

Die Ausgangssubstanzen zur Beglaubigung der voraussätzlichen Reaktionen waren vom Reinheitsgrad p. a. ( $\text{CaCO}_3$ , HCl, Fe reductum), sowie natürliche Minerale (Dolomit der Lokalität Burda, Magnesit der Lokalität Laubeník).

Das Eisen(II)-Chlorid wurde vor jedem Versuch separat durch Lösen pulverförmigen, reduzierten Eisens in Chlorwasserstoffsäure zubereitet. Die Zubereitung wurde dermassen gewählt, dass im Hinblick auf die verwendete Menge HCl eine gesättigte Lösung  $\text{FeCl}_2$  gewonnen wurde. Die so zubereitete  $\text{FeCl}_2$ -Lösung, beinhalten eine minimale Menge freier HCl. Kontrollanalytisch wurde festgestellt, dass 1 ml besagter Lösung 230 mg Fe enthielt. In jeder neuen Dosis Eisen(II)-Chlorids wurde separat deren  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehalt bestimmt.

Die Grundversuche wurden in Teflongefäßen (Konstruktion Dr. J. Čadek u. Koll. vom ÚFG Praha) mit einem Fassungsraum von 12 ml durchgeführt. Diese Gefäße wurden in verschraubbare Metallhülsen deponiert, die die entsprechenden Reaktionen bis zu einer Temperatur von  $200^\circ\text{C}$  und den durch die Partialdrücke von Wasser und eventuell frei werdendem  $\text{CO}_2$  bei dieser Temperatur gegebenen Druck ermöglichten. Die Teflonbehälter samt Hülsen wurden bei dem Experiment in eine „Thermobox“ benannte Vorrichtung gebracht (Konstruktion ebenfalls Dr. J. Čadek), in welcher sie bei einer Neigungsbewegung von etwa  $140^\circ$  eine bestimmte Zeit lang belassen wurden. Die Temperaturschwankungen innerhalb der Thermobox überschritten den Wert von  $\pm 1^\circ\text{C}$  nicht.

Der Partialdruck des  $\text{CO}_2$ , bzw. die Reaktion der freiwerdenden  $\text{CO}_2$ -Menge wurde in Parallelversuchen in zugeschmolzenen Röhrchen aus schwer schmelzbarem Sial-Glas durchgeführt. Die Röhrchen hatten einen Innendurchmesser von 5–7 mm, der Fassungsraum der zugeschmolzenen Röhrchen betrug zwischen 2.32 bis 2.50 ml. Die verschmolzenen Röhrchen mit den Ausgangsprodukten wurden in die Metallhülsen gebracht und mit diesen in einen Thermostat, der eine nicht grössere Schwankung als  $\pm 1^\circ\text{C}$  von der erforderlichen Temperatur verbürgte, placiert.

Das durch die Reaktion der Bestandteile freiwerdende  $\text{CO}_2$  wurde in einer Apparatur separater Konstruktion bestimmt. Diese Vorrichtung bestand aus einem Teflonröhrchen, dessen Innendurchmesser etwas grösser, als der Aussendurchmesser der verwendeten Glasampullen war und mit zwei Verschlüssen, einem glatten und einem verschraubbaren,

versehen war. An der Seite des Röhrchens befand sich ein in der Hülse frei beweglicher Metalldorn, der unter dem Einfluss der an der äusseren Metallhülse befestigten Schraube auf die Glasampulle drückte, sodass diese zerbrach. Die Bestimmung des  $\text{CO}_2$  wurde folgendermassen durchgeführt: die Glasampulle im Teflonbehälter wurde abgewogen, sodann in die Metallhülse gegeben und nach dem Verschrauben des Verschlusses mittels erwähnten Dornes zerbrochen. Das Teflonröhrchen wurde sodann aus der Hülse genommen und erneut gewogen. Die Gewichts Differenz entspricht dem im Raum über der Lösung und dem Niederschlag sich befindlichen  $\text{CO}_2$  im Reaktionsröhrchen.

Die übrigen, sich an der Reaktion beteiligenden Bestandteile wurden in den löslichen Anteilen ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) nach dem Abfiltrieren der festen Phase, die im Verlaufe der Reaktion entstand ( $\text{FeCO}_3$ ) oder nicht reagierte ( $\text{CaCO}_3$ ), bestimmt.  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$  wurden komplexometrisch bestimmt. Der pH-Wert wurde orientierungsmässig mittels Indikatorpapier „Phan“, das eine Unterscheidung von 0.1 pH gestattet, ermittelt.

Die Identifikation der durch die einzelnen Reaktionen gewonnenen Produkte, wurden röntgenometrisch mit Hilfe des Goniometers GON 3 (ein Erzeugnis der Fa. „Chirana“ Praha) durchgeführt. Angewendet wurde: Cu-, bzw. Fe-Strahlung, Ni-Filter bei einer Spannung von 30 kV, einer Intensität von 10 mA, Einfallssblende 5, Ausfallsblende 2, Empfindlichkeit 100 Imp. s bei einer Zeitkonstante T-4 mit einem Vershub des Goniometerarms von  $1^\circ$  min und des Papiers von 600 mm h. In allen Fällen wurden die Proben in ziemlich feuchtem Zustand, praktisch augenblicklich nach dem Abfiltrieren des löslichen Anteils durchgeführt.

### *Arbeitsfortgang*

Bei den Versuchen wurde die Luft aus den Teflonröhrchen mit einem  $\text{CO}_2$  Strom verdrängt. Sodann wurde aus einer Vorratslösung an  $\text{FeCl}_2$  mit genau bekanntem  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehalt, die gewünschte Menge pipettiert. Der Lösung im Behälter wurde eine bestimmte Menge überkochten und ausgekühlten destillierten Wassers (um die benötigte  $\text{Fe}^{2+}$ -Konzentration zu erhalten), sowie die der verwendeten  $\text{Fe}^{2+}$ -Menge in Lösung entsprechende stöchiometrische  $\text{CaCO}_3$ -Menge hinzugefügt. Auf ähnliche Weise wurde dem Reaktionsmilieu auch Magnesit und Dolomit beigelegt. Hierauf wurden die Behälter mit der Teflonverschraubung verschlossen und in der Metallhülse in der Thermobox untergebracht. Der Inhalt der Gefässe wurde fortlaufend, während des gesamten Reaktionsverlaufes durch die bereits erwähnte Neigebewegung gemischt. Nach Beendigung des Versuchs wurde der Inhalt des Gefässes schnellstens abfiltriert, der unlösliche Rückstand nach eingehender Homogenisation der röntgenographischen Analyse unterzogen und im löslichen Anteil der  $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{Ca}^{2+}$ -Gehalt bestimmt.

Bei den Versuchen mit den verschmolzenen Glasröhrchen wurde im grossen und ganzen ähnlich vorgegangen. Zuerst wurde aus den Röhrchen mittels  $\text{CO}_2$ -Strom die Luft verdrängt, 0.5 ml der  $\text{FeCl}_2$ -Vorratslösung hinzupipettiert, die benötigte Menge destillierten Wassers sowie  $\text{CaCO}_3$  beigegeben. Das jeweilige Röhrchen wurde sofort in einer scharfen Flamme zugeschmolzen, in die Schutzhülse und mit dieser in den Thermostat gebracht. Der Röhrcheninhalt war bei diesen Versuchen in Ruhe und wurde nur in zwölfstündlichen Intervallen durch energisches Schütteln gemischt. Nach Verlauf der jeweiligen Zeit wurden die Röhrchen abgekühlt, und das während der Reaktion freigesetzte  $\text{CO}_2$  auf die bereits beschriebene Weise bestimmt.

*Übersicht der Resultate*

Die Beglaubigung der Reaktion in den studierten Systemen wurden in zwei Temperaturabschnitten u. zw. bei 50 und 25 °C in verschiedenen Zeitintervallen durchgeführt. In Abb. 1 sind die Aufzeichnungen der röntgenometrischen Analysen der Produkte sowie der Ausgangsmaterie der bei 25 °C gemachten Versuche bei verschiedener Reaktionsdauer ersichtlich. Wie semiquantitativ abgeschätzt werden kann, steigt der Anteil des Siderits im Reaktionsprodukt mit dem Ansteigen der Reaktionsdauer, während die Höhe der Peaks einiger Linien des Kalzits allmählich abnimmt.

Den quantitativen Verlauf der Reaktionen in den Systemen  $\text{Fe}^{2+}$ -Karbonate- $\text{Cl}^-$ - $\text{H}_2\text{O}$  erfassen die chemischen Analysen, bzw. die Bestimmung von  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , gegebenenfalls der Summe  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  im löslichen Anteil. Der in Lösung sich befindliche  $\text{Ca}^{2+}$ -Gehalt entspricht dem reagierten  $\text{CaCO}_3$ , der Unterschied des nach der Reaktion sich in Lösung befindlichen  $\text{Fe}^{2+}$  gegenüber jenem, das zur Reaktion genommen wurde wieder der, durch die Reaktion entstandenen  $\text{FeCO}_3$ -Menge.

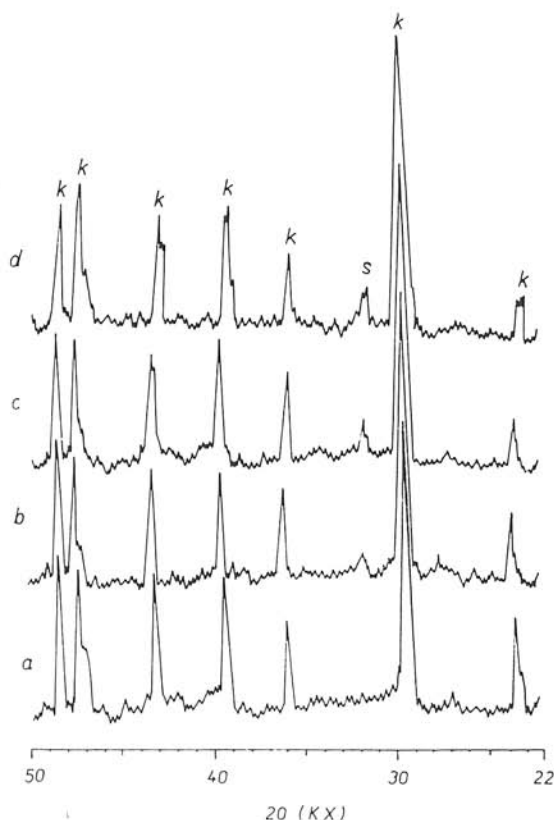
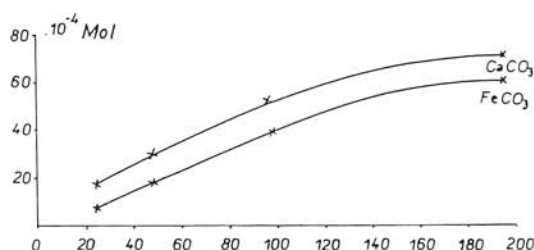


Abb. 1. Röntgenoniometrische Analyse der festen Reaktionsprodukte des Systems  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{CaCO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  bei 25 °C: a — ursprünglicher Kalzit, b — Reaktionsprodukt nach 96 Std., c — Reaktionsprodukt nach 192 Std., d — Reaktionsprodukt nach 384 Std.

Tabelle 2. Ergebnisse des zeitmässigen Reaktionsverlaufes im System  $\text{Fe}^{2+}\text{-CaCO}_3\text{-Cl}^-\text{-H}_2\text{O}$  bei 50 °C

Dauer des Versuchs (Std.)	In Lösung (mg)		Es reagierten		
	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}$ (mg)	$\text{FeCO}_3$ (Mol)	$\text{CaCO}_3$ (Mol)
24	359,1	69,0	40,3	$7,22 \cdot 10^{-4}$	$1,71 \cdot 10^{-3}$
48	299,1	121,9	100,3	$1,80 \cdot 10^{-3}$	$3,04 \cdot 10^{-3}$
96	187,1	206,1	212,3	$3,80 \cdot 10^{-3}$	$5,14 \cdot 10^{-3}$
192	62,1	285,2	337,3	$6,04 \cdot 10^{-3}$	$7,12 \cdot 10^{-3}$

Abb. 2. Zeitverlauf der Bildung von  $\text{FeCO}_3$  bei der Reaktion zwischen  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{CaCO}_3$  bei 50 °C (nach Angaben in Tabelle 2).

Eine Übersicht der Ergebnisse (Durchschnitt zweier paralleler Bestimmungen) von Versuchen, die bei 50 °C realisiert wurden, gewährt Tab. 2. Hier handelt es sich um das System  $\text{Fe}^{2+}\text{-CaCO}_3\text{-Cl}^-\text{-H}_2\text{O}$  in einer Serie, bei der im Grundgehalt von 4 ml in den Teflonbehältern 399,1 mg  $\text{Fe}^{2+}$  zugegen war.

Den Ergebnissen zufolge reagierte etwas mehr  $\text{CaCO}_3$  (im Durchschnitt  $1,16 \cdot 10^{-3}$  Mol) als  $\text{FeCO}_3$  entstand. Klar geht dies aus der graphischen Darstellung in Abb. 2 hervor. Die Erklärung dieses Unterschiedes liegt im Verbrauch von  $\text{CaCO}_3$  zur Neutralisation der freien Säure in der Eisen(II)-Chlorid-Lösung.

Aus den ermittelten Werten für die  $\text{FeCO}_3$ -Entstehung im ermittelten Zeitabschnitt resultiert eine ungefähre Reaktionsgeschwindigkeit zwischen  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{CaCO}_3$  bei 50 °C zwischen  $6,48 \cdot 10^{-9}$  und  $1,25 \cdot 10^{-8}$  Mol/s. Das Gleichgewicht der Reaktion  $\text{Fe}^{2+} + \text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{FeCO}_3$  ist diesen Angaben zufolge sehr stark nach rechts hin verschoben und obzwar bei diesen Versuchen der Gleichgewichtszustand nicht erreicht wurde, so bestätigten die Ergebnisse dennoch die thermodynamischen Berechnungen vollauf, denenzufolge die Reaktion der metasomatischen Verdrängung des Kalzits durch Siderit, bzw.  $\text{Fe}^{2+}$  bei niedrigen Temperaturen nicht nur wahrscheinlich, sondern auch tatsächlich möglich ist.

Zur Beglaubigung des Reaktionsverlaufes zwischen den Metallkarbonaten von Alkalierden und  $\text{Fe}^{2+}$  bei noch niedrigeren Temperaturen, wurden diese Systeme orientierungsmässig auch bei 25 °C untersucht. Nach 200 Stunden dauernden Versuchen wurde in der festen Phase aller Systeme röntgenographisch Siderit festgestellt. Es handelte sich hierbei um folgende Systeme:  $\text{Fe}^{2+}\text{-Kalzit-H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}^{2+}\text{-Magnesit-H}_2\text{O}$  und  $\text{Fe}^{2+}\text{-Dolomit-H}_2\text{O}$ . Die quantitative Seite der Sideritentstehung in diesen Systemen

Tabelle 3. Reaktionsergebnisse in den einzelnen Systemen  $\text{Fe}^{2+}$ -Karbonat- $\text{H}_2\text{O}$  bei 25 °C

System	Es reagierten mg $\text{Fe}^{2+}$	Es bildeten sich $\text{FeCO}_3$ Mol/s
$\text{Fe}^{2+}$ -Kalzit- $\text{H}_2\text{O}$	82,0	$1,47 \cdot 10^{-3}$
$\text{Fe}^{2+}$ -Magnesit- $\text{H}_2\text{O}$	43,3	$7,75 \cdot 10^{-4}$
$\text{Fe}^{2+}$ -Dolomit- $\text{H}_2\text{O}$	28,1	$5,63 \cdot 10^{-4}$

illustrieren die in Tabelle 3 angeführten Ergebnisse. In allen Fällen enthielten die Lösungen der jeweiligen Versuche 467,4 mg  $\text{Fe}^{2+}$  in 5 ml.

Interessant ist, dass die Reaktionsgeschwindigkeit, beurteilt nach der entstandenen  $\text{FeCO}_3$ -Menge, in diesen Fällen in Richtung von Kalzit zu Dolomit absinkt. Es ist offenkundig, dass diese Tatsache vor allem vom Charakter der reagierenden Substanzen abhängig ist. Als Kalzit wurde ein feinkörniges Präparat von  $\text{CaCO}_3$  das röntgenographisch als Kalzit bestätigt wurde, verwendet. Magnesit und Dolomit waren natürliche Stoffe die in der Achatschale zu analytischer Feinheit verrieben wurden. Auf den Verlauf der Reaktion hat bestimmt auch die Löslichkeit der sich an der Reaktion beteiligenden Stoffe in einem bestimmten Milieu Einfluss. Dies macht sich zumal beim Magnesit und Dolomit bemerkbar, die die physikalische Struktur der Oberfläche (Teilchengrösse) gleich haben.

Eine überaus interessante Tatsache stellen die Ergebnisse der bei den jeweiligen Versuchen frei gewordenen absoluten  $\text{CO}_2$ -Mengen dar. Im Temperaturintervall zwischen 25 und 200 °C, bei ansonsten gleichen Mengen an Ausgangsstoffen (1 ml  $\text{FeCl}_2$ -Lösung zu je 118 mg  $\text{Fe}^{2+}$  und 220 mg  $\text{CaCO}_3$ ), wurden nach 24 Stunden dauernden Versuchen in verschmolzenen Glasröhrchen und nach deren Öffnen, folgende Gewichtsänderungen festgestellt (+ = Zuwachs, - Schwund des Gewichtes) (siehe Tabelle 4).

Tabelle 4. Gewichtsänderungen des Systems  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{CaCO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  bei verschiedenen Temperaturen bei Versuchen in verschmolzenen Glasröhrchen

Versuchstemperatur (°C)	Gewichtsänderung (mg)	pH-Wert der Lösung
25	+0,3	5,5
50	+0,1	5,5
100	-3,5	5
150	-5,3	5
200	-20,1	4,5

Der Gewichtszuwachs, der dem Temperatureinfluss von 25 bzw. 50 °C ausgesetzten Ampullen, der nach deren Öffnung festgestellt wurde, wurde dadurch verursacht, dass das ursprünglich zum Zwecke der Luftverdrängung aus den Röhrchen verwendete  $\text{CO}_2$  mit dem in der Lösung befindlichen  $\text{Fe}^{2+}$  reagierte und der sodann entstandene Unterdruck in der Ampulle sich beim Eröffnen derselben, ausglich. Eine Erscheinung ähnlicher Art wurde auch bei der Prüfung einer Möglichkeit zur Aufbewahrung einer  $\text{Fe}^{2+}$ -Lösung in Polyäthylenfläschchen, aus denen ebenfalls die Luft mittels eines  $\text{CO}_2$ -Stromes verdrängt wurde, festgestellt. Nach kurzer Zeit trat, verursacht durch die Absorption des  $\text{CO}_2$  durch die  $\text{Fe}^{2+}$ -Lösung, eine Deformation der Fläschchen ein.

Bei höheren Temperaturen (Versuche bei 100 °C und mehr) kommt es bereits zu einer Lösung von  $\text{CO}_2$  und dies desto mehr, je höher die Temperatur ist. Dem Autor gelang es bisher nicht diese Erscheinung zu erläutern und das zumal deshalb, da doch in allen Fällen sich im Reaktionsmilieu die gleichen und überdies äquivalenten Mengen aller Bestandteile befanden.

Laut Angaben in Tabelle 4 ist die Menge den frei gewordenen  $\text{CO}_2$  umgekehrt proportional zum pH-Wert der Lösung bzw. der Suspension der Reaktionsprodukte. Je niedriger der pH-Wert liegt, desto prösser ist die frei gewordene  $\text{CO}_2$ -Menge. Die Ursache des Absinkens des pH-Wertes im Reaktionsmilieu mit der Temperatur, soll Gegenstand weiterer Studien sein.

### *Schlussfolgerung*

Vermittels thermodynamischer Berechnungen wurde die Wahrscheinlichkeit der bei metasomatischer Verdrängung des Kalzits durch Siderit vorausgesetzten Reaktion  $\text{Fe}^{2+} + \text{CaCO}_3 = \text{FeCO}_3 + \text{Ca}^{2+}$ , bereits bei der Temperatur von 25 °C bewiesen. Experimentell wurden die Schlussfolgerungen der thermodynamischen Berechnungen durch das Studium der Reaktionen im System  $\text{Fe}^{2+}\text{-Cl}^- \text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$  bei Temperaturen von 50 und 25 °C beglaubigt. In den festen Phasen der Reaktionsprodukte, der bei 50 °C 24 Stunden, und bei 25 °C 96 Stunden andauernden Versuche, wurde röntgenographisch Siderit festgestellt. Auf ähnliche Weise wurde bei diesen Temperaturen Siderit auch in solchen Systemen gewonnen, in welchen anstatt Kalzits Magnesit bzw. Dolomit verwendet wurde.

Die quantitative Seite des Entstehens von Siderit wurde mittels chemischer Analysen der löslichen Bestandteile verfolgt. Es wurde bestimmt, dass im verfolgten Zeitabschnitt von 25 bis 192 Stunden der bei 50 °C verlaufenden Reaktionen, die Bildung von Siderit durch die Verdrängung des Kalzits durch  $\text{Fe}^{2+}$ -Ione mit einer Durchschnittsgeschwindigkeit von  $9,55 \cdot 10^{-9}$  Mol/s vor sich geht, während bei den 200 Stunden dauernden Versuchen bei 25 °C die durchschnittliche Geschwindigkeit  $2,04 \cdot 10^{-9}$  Mol/s betrug. Natürliche Minerale wie Magnesit und Dolomit, reagieren grundsätzlich langsamer. Bei der Reaktion mit diesen entsteht Siderit mit einer Durchschnittsgeschwindigkeit von  $1,08 \cdot 10^{-9}$  Mol/s beim Magnesit und  $6,69 \cdot 10^{-10}$  Mol/s beim Dolomit.

Auf Grund der erreichten Ergebnisse müssen die Angaben, wie sie von einigen Autoren bereits im vorigen Jahrhundert über die Möglichkeit einer Sideritzubereitung durch die Reaktion von  $\text{Fe}^{2+}$  mit Kalzit und anderen Karbonaten und dies bereits bei niedrigen Temperaturen gemacht wurden, als bewiesen betrachtet werden. Diese Angaben galten nämlich in unserer Zeit als unglaubwürdig. Aus den Versuchen kann weiters die Schlussfolgerung gezogen werden, dass die metasomatische Verdrängung von Kalzit und anderen Karbonaten auch bei normalen, nicht erhöhten Temperaturen verläuft, was die Möglichkeit einer Umwertung einiger bisheriger Ansichten betreffs Entstehung metasomatischer Sideritlagerstätten in Richtung zu niedrigeren Temperaturen hin, nicht ausschliessen würde.

Gegenstand eines weiteren Studiums bleibt die Erläuterung der Ursachen eines erhöhten Freiwerdens von  $\text{CO}_2$  und des Absinkens des pH-Wertes der Reaktionsprodukte im, höheren Temperaturen ausgesetzten System  $\text{Fe}^{2+}\text{-Cl}^- \text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ .



## SCHRIFTTUM

Ausegnino O., Gilg E., 1928: Kommentar zum Deutschen Arzneimittelbuch, 6. Auflage, I. Berlin (zitiert nach Gmelins Handbuch d. anorganischen Chemie, 1930). — Bružs B., 1926: J. phys. Chem. 30 (zitiert nach Gmelins Handbuch d. anorganischen Chemie, 1930). — Buchner A., 1828: Report Pharm. Buchner 28 (zitiert laut Gmelins Handbuch d. anorg. Chemie, 1930). — Dana J. D., Dana E. S., 1946: The System of Mineralogy, 3-ed, russische Übersetzung, Izd. inostr. lit. Moskau, 1953. — Deer W. A., Howie R. A., Zussman J., 1962: Rock-forming Minerals 5 — Non silicates, Russische Übersetzung, Izd. Mir, Moskau 1966. — Durochet J., 1851: C. r. 32 (zitiert laut Gmelins Handbuch d. anorganischen Chemie, 1930). — Garrels R. M., Christ C. L., 1965: Solution, Minerals and Equilibria, Harper and Row, New York. — Gmelin L., 1817: Handbuch d. theoretischen Chemie, Frankfurt/M. 2 (zitiert laut Gmelins Handbuch d. anorganischen Chemie, 1930). — Gmelins Handbuch d. anorganischen Chemie, System-Number 59, Teil B, Lieferung 1—5, Achte Auflage, 1930. — Hoppe — Seyler F., 1875: Z. Geol. Ges. 23 (zitiert laut Gmelins Handbuch d. anorganischen Chemie, 1930). — Johannes W., 1968: Experimentelle Sideritbildung aus Calcit +  $\text{FeCl}_2$ , Contr. Mineral. and Petrol. 17. — Meillet A., 1864: J. Pharm. Chem. 6 (zitiert nach Gmelins Handbuch d. anorganischen Chemie, 1930). — Raiko P. N., 1907: Ch. Ztg. 31 (zitiert nach Gmelins Handbuch d. anorganischen Chemie, 1930). — Well R. C., 1915: U. S. Geol. Survey Bl. 609 (zitiert nach Gmelins Handbuch d. anorganischen Chemie, 1930).

Zur Veröffentlichung empfohlen von J. Turan.